

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-134629

(43)Date of publication of application : 10.08.1983

(51)Int.Cl.

G03C 1/68
C08F 2/50
C08F220/10
C08F291/06

(21)Application number : 57-016761

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 04.02.1982

(72)Inventor : NAGASAKA HIDEKI

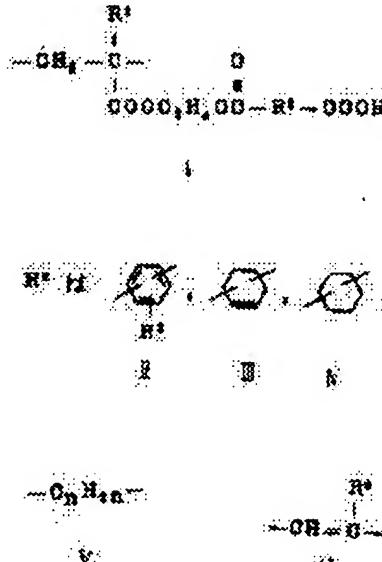
TAKAHASHI NORIYAKI

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an image-forming photopolymerizable compsn. superior in adhesion and abrasion resistance, by adding a specified binder polymer, an additionally polymerizable compd. having an ethylenically unsatd. double bond, and a photopolymerization initiator.

CONSTITUTION: A photopolymerizable compsn. consists of (a) a binder polymer, (b) an additionally polymerizable compd. having at least one ethylenically unsatd. double bond, and (c) a photopolymerization initiator. As the binder polymer, a polymer is used having units each represented by formula I in which R₁ is H or methyl; R₂ is represented by one of formulae II or III, R₃ is H or carboxy; R₄ is H or methyl; and N is 2 or 3. Said unit is derived from the reaction product of hydroxyethyl(meth)acrylate and dibasic carboxylic acid anhydride, and this product can be synthesized by heating the 2 compds. together with a reaction catalyst, such as pyridine.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

}

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-134629

⑤Int. Cl.³
 G 03 C 1/68
 C 08 F 2/50
 220/10
 291/06

識別記号

厅内整理番号
 7267-2H
 7102-4J
 7308-4J
 7167-4J

④公開 昭和58年(1983)8月10日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑬ 光重合性組成物

東京都世田谷区深沢四丁目32番
7号

⑭特 願 昭57-16761
 ⑮出 願 昭57(1982)2月4日
 ⑯發明者 長坂英樹
 大和市つきみ野三丁目12番3号
 ⑰發明者 高橋徳明

⑭出願人 三菱化成工業株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号
 ⑮代理人 弁理士 長谷川一 外1名

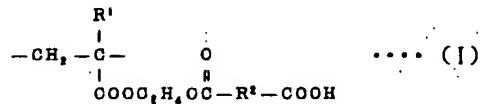
明細書

1. 発明の名称

光重合性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (1) バインダーポリマー、(2) エチレン性不飽和二重結合を少くとも1個有する付加重合可能な化合物、および光重合開始系より成る光重合性組成物において、該バインダーポリマーが一般式(I)



[式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、

R²は $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}_n\text{H}_{2n}-$ 、又は

R^3
 $-\text{OH}=\text{O}-$ (ここで R³は水素原子、又はカルボキシル基を示し、R⁴は水素原子又はメチル基を示し、nは2又は3を示す)を示す。]

で表わされる単位を有するポリマーであることを特徴とする光重合性組成物。

3. 発明の詳細な説明

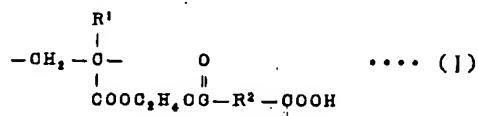
本発明は光重合性組成物に関するものである。更に詳しくは、接着性、耐摩耗性にすぐれたバインダーポリマーを含有する画像形成用光重合性組成物に関するものである。

従来から、光重合性組成物に用いられるバインダーポリマーとしては、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体、イタコン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、カルボキシル基含有の酸性セルロース変性物、(メタ)アクリル酸とステレン、アクリロニトリルとの共重合物などが知られている。しかしながら、これらのバインダーポリマーは支持体との接着性が必ずしも良好でなく、また墨油系染品中で、摩耗により低露光部が消失しやすい傾向があつた。これら接着性、耐染品摩耗性を単に向上去させるバインダーポリマーは存在するが、しかしながらこれを

用いた場合、しばしば現像速度、非画像部の抜け性が著しく低下してしまう現象を避け得なかつた。

本発明者らは前記従来技術の問題点を解決すべく脱着検討した結果、特定の構造を含むバインダー・ポリマーを用いることにより現像速度、非画像部の抜け性を低下させることなく、接着性、耐摩耗性のすぐれた画像形成用光重合組成物が得られることを見い出し、本発明に至つた。

すなわち、本発明の要旨は、(イ)バインダーポリマー、(ロ)エチレン性不飽和二重結合を少くとも1個有する付加重合可能な化合物、および(ハ)光重合開始系より成る光重合性組成物において、該バインダーポリマーが一般式(I)



(式中、R' は水素原子又はメチル基を示し、R"

れる。

バインダーポリマー中、一般式(1)で表わされる単位は有機溶媒含有現像液を用いる場合には、かかる単位を2~3モル%含有する共重合体が好ましいが、有機溶媒を含まない現像液を用いる場合には一般式(1)の単独重合体が好適である。

共重合体における他のユニットとしては共重合できうるものならばすべて使用できるが、好適には、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、ステレン、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどが挙げられる。これらバインダーポリマーは通常の重合法により得ることができるが、特に溶液ラジカル重合法を用いて好適に調製し得る。

次に本発明のエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物について説明する。

該化合物は、光重合性組成物が活性光線の照射を受けた場合、第1の必須成分である光重合開始系の光分解生成物の作用により付加重合す

は  .  ,  , $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$, 又は

$-OH=O-$ (ここで R° は水素原子、又はカルボキシル基を示し、 R° は水素原子又はメチル基を示し、ロは2又は3を示す)を示す。)で表わされる単位を有するポリマーであることを特徴とする光重合性組成物に存する。

以下本発明について詳細に説明する。

本発明の光重合性組成物におけるバインダーポリマーは前記一般式(I)で表わされる単位を有する。かかる単位は、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと二塩基性カルボン酸の酸無水物との反応物から誘導される。この反応物は両物質をビリジン等の反応触媒と共に加熱して合成できる。また、市販品の入手も可能である。

ここで用いられる二塩基性カルボン酸の酸無水物として好適には、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸およびヘキサヒドロ無水フタル酸が挙げら

- 3 -

— 4 —

ることにより硬化し実質的に不溶化をもたらす
ようなエチレン性不飽和二重結合を有する単量
体、または、側鎖もしくは主鎖にエチレン性不
飽和二重結合を有する重合体である。なお、本
発明における単量体の意味するところは、所謂
高分子物質に相対する概念であつて、従つて、
狭義の単量体以外に二量体、三量体、オリゴマ
ーをも包含するものである。

エチレン性不飽和結合を有する単量体としては例えば不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸と脂肪族ポリヒドロキシ化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と芳香族ポリヒドロキシ化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び前述の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステル等が挙げられる。

不飽和カルボン酸の具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸などがある。

脂肪族ポリヒドロキシ化合物としては例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオベンチルグリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール等の二価アルコール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール等の三価アルコール、ベンタエリスリトール、トリベンタエリスリトール等の四価以上のアルコール類、ジヒドロキシマレイン酸等の多価ヒドロキシカルボン酸類がある。

芳香族ポリヒドロキシ化合物としてはハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロール等がある。

多価カルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロルフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸等がある。

— 7 —

ンタエリスリトールテトラアクリレート、ジベンタエリスリトールジメタクリレート、ジベンタエリスリトールトリメタクリレート、ジベンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリベンタエリスリトールオクタメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,2-ブタンジオールジメタクリレート、ソルビトルテトラメタクリレート等のメタクリル酸エステル、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,2-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ベンタエリスリトールトリイタコネート等のイタコン酸エステル、エチレングリコールジクロトネート、ジエチレングリコールジクロトネート、ベンタエリスリトールテトラクロトネート等のクロトン酸エステル、エチレングリコールジマレエート、トリエチレングリコールジマレエート、ベンタエリスリトールジマレエート等のマレイン酸エステルがある。

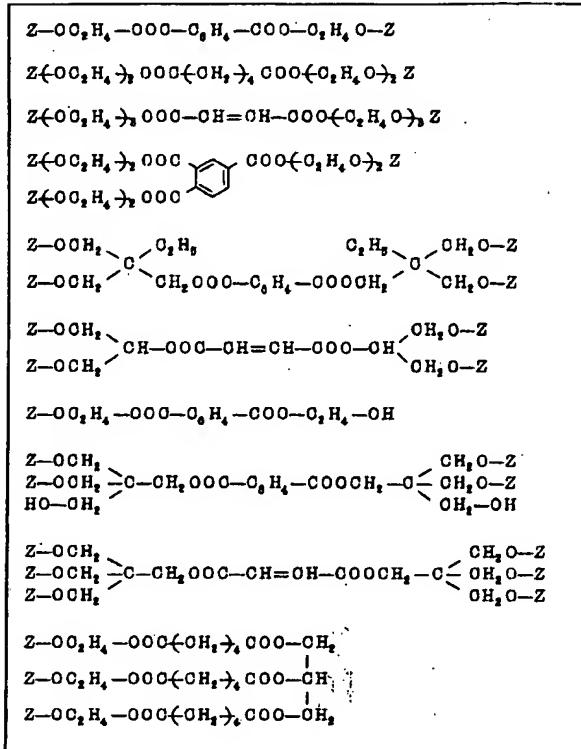
脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルの具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ベンタエリスリトールジアクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート、ベンタエリスリトールテトラアクリレート、ジベンタエリスリトールテトラアクリレート、ジベンタエリスリトールベンタアクリレート、トリベンタエリスリトールオクタアクリレート、グリセロールジアクリレート等のアクリル酸エステル、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ベンタエリスリトールジメタクリレート、ベンタエリスリトールトリメタクリレート、ベ

— 8 —

芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等が挙げられる。

不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも単一物では無いが代表的な具体例を表1に記す。表中の Z はアクリロイル基またはメタクリロイル基を示す。

表 1



ル酸などが挙げられる。側鎖にエチレン性不飽和結合を有する重合体は側鎖に不飽和結合をもつ二価カルボン酸例えばイタコン酸、ローメチルイタコン酸、アーメチルイタコン酸、プロピリデンコハク酸、ローエチリデングルタノン酸、エチリデンマロン酸、プロピリデンマロン酸等とジヒドロキシ化合物との重縮合反応により得られるポリエステル、ジアミンとの重縮合反応により得られるポリアミド等がある。また側鎖にヒドロキシ基やハロゲン化メチル基の如き反応活性を有する官能基をもつ重合体と(メタ)アクリル酸、クロトン酸の様な不飽和カルボン酸との高分子反応により得られるポリマーも好適に使用し得る。前記の反応活性を有する官能基をもつ重合体としてはポリビニルアルコール、ビニルアルコールと酢酸ビニルとの共重合体、ビニルアルコールとアクリロニトリル、ステレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等との共重合体、ポリエピクロルヒドリン、ヨーヒドロキシエチルメタクリレートとアクリロニトリル、メ

その他本発明に用いられるエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の例としてはアクリルアミド、エチレンビスアクリルアミド、ヘキサメチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類、エチレンビスマタクリルアミド、ヘキサメチレンビスマタクリルアミド等のメタクリルアミド類、フタル酸ジアリル、マロン酸ジアリル、フマル酸ジアリル、トリアリルイソシアヌレート等のアリルエステル類、ジビニルアシペート、ジビニルフタレート、エチレングリコルジビニルエーテル等のビニール含有化合物が挙げられる。

主鎖にエチレン性不飽和結合を有する重合体は例えば不飽和二価カルボン酸とジヒドロキシ化合物との重縮合反応により得られるポリエスチル、不飽和二価カルボン酸とジアミンとの重縮合反応により得られるポリアミド等がある。本発明で使用するこれら重合体は、通常、 $10,000 \sim 100,000$ の分子量を有する。不飽和二価カルボン酸としてはマレイン酸、フマ-

チルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ステレン、塩化ビニリデン、酢酸ビニル等との共重合体、エピクロルヒドリンと2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-ブロパンとの反応により得られるポリエーテル、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)、ポリ(4-メチロールアクリルアミド)などが挙げられる。

以上記載したエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物の内、アクリル酸エステル類またはメタクリル酸エステル類の単量体が特に好適に使用できる。

本発明組成物の光重合開始系は、従来公知のものが使用できる。例えば、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンゾフェノン、アントラキノン、ベンジル、ミヒラーケトン、ビイミダゾールとミヒラーケトンとの複合系などをいずれも好適に用いることができる。

本発明組成物を構成する前記の各成分の成分配率は通常、バインダーポリマーが10～80重量%、好ましくは30～60重量%、エチレ

ン性不飽和二重結合を少くとも1個有する付加重合可能な化合物が20～20重量%、好ましくは20～40重量%、光重合開始系は0.1～1.5重量%、好ましくは1～3重量%の範囲から選ばれる。

本発明の光重合性組成物は使用目的に応じ、更に他の成分を添加混合し、物性の改質、調節を行なうことができる。例えば熱重合禁止剤、酸化防止剤、着色剤、可塑剤、塗布助剤などを前記3成分の總重量に対し20重量%以下の量、配合しても良い。

本発明の光重合性組成物は無溶剤にて感光材料を形成するかまたは適当な溶剤に溶解して溶液となしこれを支持体上に塗布、乾燥して感光材料を調製する。溶剤としては例えばメチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸テミル、プロピオノン酸エチル、トルエン、キシレン、ベンゼン、モノクロロベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、

ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、ペントキシン、メタノール、エタノール、プロパンノール等がある。

本発明の光重合性組成物を用いて感光材料を調製する際に適用される支持体としては例えばアルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、クロム、ニッケル、鉄等の金属またはそれらを主成分とした合金のシート、上質紙、アート紙、剝離紙の様な紙類、ガラス、セラミックスの如き無機シート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリスチレン、6-ナイロン、6,6-ナイロン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレートの様なポリマーシートなどがある。これらの支持体は感光層の両側に適用する場合もあり、また接着強度を調節する為に表面処理を施してもよい。

また本発明の光重合性組成物はさらに酸素に

-15-

よる感度低下や保存安定性の劣化等の悪影響を防止する為の公知技術、例えば、感光層上に剝離可能な透明カバーシートを設けたり酸素透過性の小さいロウ状物質、水溶性、又はアルカリ水溶性ポリマー等による被覆層を設けることもできる。

本発明の組成物に適用し得る露光光源としてはカーボンアーク、高圧水銀燈、キセノンランプ、メタルハライドランプ、螢光ランプ、タンクステンランプ、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、クリプトシレーザー等180 nm 以上の紫外線、可視光線を含む汎用の光源を好適に使用し得る。

本発明の光重合性組成物は広範囲な応用分野に有用であつて例えば平版、凹版、凸版等の印刷版の作成、プリント配線やICの作成の為のフォトレジストやドライフィルム、レリーフ像、非銀塩リスフィルム、画像複製などの画像形成等に利用できる。

以下、本発明を実施例ならびに比較例により

-16-

具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

参考例1

メチルメタクリレート85.5g、イソフタル酸モノマー-メタクリロキシエチル12.5g(仕込モル比0.95/0.05)、過酸化ベンゾイル0.5gをジオキサン500gに溶解し、4時間還流後、多量の水中に滴下した。得られたポリマーを少量のアセトンに溶解し、多量のメタノール中に滴下し再析出させた後、真空乾燥して共重合体を合成した。

参考例2

ステレン25g、イソフタル酸モノマー-メタクリロキシエチル50g(仕込モル比0.80/0.20)、過酸化ベンゾイル0.5gをジオキサン500gに溶解し4時間還流後、多量の水中に滴下した。得られたポリマーを少量のアセトンに溶解し、多量のメタノール中に滴下し再析出させた後、真空乾燥して共重合体を合成した。

参考例 3

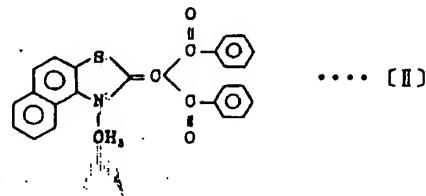
ヘキサヒドロイソフタル酸モノマー-メタクリロキシエチル 12.5 g、過酸化ベンゾイル 2.5 mg をジオキサン 40 g に溶解し、4 時間還流後多量の水中に滴下した。得られたポリマーをアセトンに溶解、再び水中に滴下し再析出させた後、真空乾燥して単独重合体を得た。

實施例1～6、比較例1

参考例1に記載の方法に準じて合成したバインダーポリマー4.6g、ペンタエリスリトールトリアクリレート(大阪有機化学工業社製)

10.9 g、下記構造式[Ⅰ]、[Ⅱ]で示される光重合開始剤各0.25 gずつをエチルセロソルブ60 gに溶解して得た感光液を砂目立てしたアルミニウムシート上にホワラーを用いて乾燥膜厚20 mg/ dm^2 となる様塗布した。更にその上にポリビニルアルコール水溶液を塗布し、乾燥膜厚20 mg/ dm^2 のオーバーコート層を設け試料を作成した。試料の上にステップタブレット(イーストマンコダツク社製)を重ね、真空焼

水中にて露光し、ブチルセロソルブクロフ、ケイ酸ナトリウムより、水200%より成る現像液で現像を行ない、感度（光硬化画像段数で表示）、および耐摩耗性（燈油系薬品中で摩耗して光硬化画像段数の後退により評価）を求めた。なお露光条件は高圧水銀燈（ウシオ電機社製ユニバース UMH-3000）で光源距離1.0m、露光時間30秒で行なつた。評価結果を表-1に示す。なおバインダーポリマーの共重合比は仕込みモノマーのモル比である。



- 19 -

一
一
一

	感度	耐摩耗性(摩擦係数)	
実験例1	CH_3 $\text{fCH}_2-\text{C} \xrightarrow{0.05}$ $\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4$ HOOC	(段) 1.2	(段) $1.2 \rightarrow 1.2$ (O)
2	CH_3 $\text{fCH}_2-\text{C} \xrightarrow{0.05}$ $\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCOCH=CHCOOH}$	(段) 1.2	(段) $1.2 \rightarrow 1.2$ (O)
3	CH_3 $\text{fCH}_2-\text{C} \xrightarrow{0.05}$ $\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	(段) 1.2	(段) $1.2 \rightarrow 1.2$ (O)

- 20 -

東施例 ^a	CH_3 $\text{-(MMA)} \xrightarrow{0.95} \text{CH}_2 - \underset{\text{OOS}}{\underset{ }{\text{C}}} \xrightarrow{0.05} \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_2\text{H}_4$	(段)	1.2	(段)	1.1	(段)	1.1
" 5	CH_3 $\text{-(MMA)} \xrightarrow{0.5} \text{CH}_2 - \underset{\text{OOC}}{\underset{ }{\text{C}}} \xrightarrow{n,2} \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_2\text{H}_4$	(段)	1.2	(段)	1.2	(段)	0
" 6	CH_3 $\text{-(MMA)} \xrightarrow{0.5} \text{CH}_2 - \underset{\text{OOC}}{\underset{ }{\text{C}}} \xrightarrow{0,2} \text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_2\text{H}_4$	(段)	1.2	(段)	1.1	(段)	1.1
比較例-1'	CH_3 $\text{-(MMA)} \xrightarrow{0.5} \text{CH}_2 - \underset{\text{OOC}}{\underset{ }{\text{C}}} \xrightarrow{0,2} \text{COOH}$	(段)	1.2	(段)	1.2	(段)	1.2

本発明のバインダーポリマーは比較例1のそれに比し極めて優れた耐摩耗性を示した。また実施例1～6の試料について現像性(未露光部の抜け速度およびカブリ度合より評価)を調べたところ、いずれも良好な特性を示した。

なお、表1において「 MMA-N 」はメチルメタクリレートから誘導された単位を示す。

実施例7

参考例2に記載の方法で得たバインダーポリマーを用いたほかは実施例1～6と同様にして試料を作成し、露光した。ブチルセロソルブ20g、ケイ酸ナトリウム3g、水200gより成る現像液で現像を行なつたところ感度1/2段、耐摩耗性(後退段数)1/3段と優れていた。また現像性も良好であつた。

実施例8

参考例3に記載の方法で得たバインダーポリマーを用いたほかは実施例1～6と同様にして試料を作成し、露光をした。ケイ酸ナトリウム2重量%水溶液より成る現像液にて現像を行な

つたところ感度1/2段、耐摩耗性(後退段数)1/3段と優れていた。また現像性も良好であつた。

出願人 三井化成工業株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

ほか1名